

Polimeryzacja to taka reakcja chemiczna, podczas której z małych cząsteczek, zwanych monomerami, powstają większe, poprzez łączenia się ze sobą tych pierwszych. Produkty takiej przemiany nazywa się polimerami. Choć proces ten w szczególnych przypadkach może przebiegać samoczynnie, to zazwyczaj do jego zapoczątkowania potrzebne są specjalne substancje, z których warto wymienić choćby katalizatory. Te ostatnie to specyficzne układy, które dodane do mieszaniny reagentów umożliwiają zajście procesu.

Katalizator Phillipsa to taki układ katalityczny, w którym na powierzchnię krzemionki naniesiono fazę aktywną zawierającą chrom ( $\text{Cr/SiO}_2$ ). Polimeryzacja najprostszego alkeny, a mianowicie etylenu, wobec tego katalizatora to jedna z tych reakcji chemicznych, o których wiemy dużo, ale nie wszystko. A w zasadzie to nie wiemy najważniejszego. Nie znamy mechanizmu tej reakcji.

Powszechnie wiadomo, że układ ten bardzo efektywnie katalizuje polimeryzację etylenu. Proces ten skutkuje wytworzenie tak zwanego polietylenu wysokiej gęstości (*ang. High Density Polyethylene – HDPE*), polimeru produkowanego w ogromnych ilościach i towarzyszącego nam w codziennym życiu. Z polietylenu mogą być produkowane są np. reklamówki jednorazowe lub opakowania na żywność. Warto wspomnieć, że obecnie szacuje się, że blisko 50% całej światowej produkcji HDPE jest bezpośrednio związana z katalizatorem  $\text{Cr/SiO}_2$ . Można by sądzić, że jeżeli polimer ten produkowany jest w tak ogromnych ilościach, to wszystko już wiadomo o reakcji prowadzącej do jego otrzymania. Nic bardziej mylnego. Okazuje się, że pomimo wielu lat intensywnych badań nad tym katalizatorem nadal wiele kwestii, o fundamentalnym znaczeniu, pozostaje nierozwiązanych. Jak wspomniano powyżej, nie ustalono, jaki jest mechanizm reakcji polimeryzacji etylenu wobec tego katalizatora oraz jaka jest struktura centrów aktywnych, czyli tej części układu katalitycznego, która bezpośrednio bierze udział w rozważnym procesie.

Bazując na wynikach badań eksperymentalnych ustalono, że to zredukowane formy Cr są prekursorami centrów aktywnych, gdyż reakcja pomiędzy katalizatorem Phillipsa a etylenem w pierwszym etapie skutkuje redukcją form powierzchniowych Cr. Proces ten zachodzi z obserwowanym okresem indukcji, czyli okresem początkowym reakcji, w którym szybkość jej jest bardzo mała. Jednak, co istotne, mechanizm tego procesu nie został dobrze poznany. Stąd pierwszym celem projektu jest podjęcie badań nad procesem redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Wyniki uzyskane w ramach tego projektu mogą ujawnić wiele interesujących aspektów dotyczących początkowych etapów reakcji pomiędzy etylenem a katalizatorem Phillipsa, w tym przede wszystkim powinny wyjaśnić przyczynę obserwowanego okresu indukcji.

Po wytworzeniu zredukowanych form Cr, proces polimeryzacji etylenu następuje natychmiastowo, stąd eksperymentalne badania są utrudnione i często prowadzą do sprzecznych wniosków. W literaturze znaleźć można wiele propozycji mechanizmu tej reakcji, jednak żadne z proponowanych do tej pory rozwiązań nie jest powszechnie akceptowane. Nadal nie wytłumaczono, jaki jest mechanizm inicjacji, czyli reakcji, w wyniku której powstają centra aktywne z prekursorów tlenkowych. Również mechanizm propagacji oraz terminacji, czyli odpowiednio, wzrostu łańcucha węglowodorowego i jego zakończenia, jest nieznanymi. Stąd drugim celem projektu jest poznanie pełnego mechanizmu polimeryzacji etylenu na katalizatorze  $\text{Cr/SiO}_2$ , uwzględniającego reakcję inicjacji, propagacji i terminacji. Niewykluczone, że efektem prac będzie zaproponowanie nowego mechanizmu reakcji, który zostanie powszechnie zaakceptowany w całej społeczności naukowej.

Badania polimeryzacji etylenu na katalizatorze Phillipsa prowadzone w ramach tego projektu mają charakter studiów teoretycznych. Oznacza to, że wykonywane będą obliczenia kwantowo-chemiczne. Obecnie tego typu podejście jest często stosowane, obok badań eksperymentalnych, ponieważ pozwala uzyskać komplementarne informacje, wciąż nieosiągalne przy zastosowaniu jedynie metod eksperymentalnych. Ciągłe rosnąca moc obliczeniowa komputerów pozwala badać układy o coraz większej złożoności, odpowiadające w coraz większym stopniu rzeczywistości. W projekcie planowane są obliczenia teoretyczne dużych układów z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (*ang. Density Functional Theory, DFT*), potężnego narzędzia w rękach chemików teoretyków, co pogłębi wiedzę na temat badanych prekursorów tlenkowych i centrów aktywnych. Ponadto uważamy, że nasze wysiłki na drodze ku poznaniu mechanizmu polimeryzacji etylenu wobec katalizatora Phillipsa przyniosą znaczący oddźwięk w literaturze.

Prowadzenie badań nad ustaleniem tego mechanizmu reakcji wydają się być w pełni uzasadnionym problemem badawczym, biorąc pod uwagę powszechne zastosowanie katalizatora Phillipsa oraz to, że wciąż nie wiadomo jaki jest mechanizm tej reakcji. Ponadto przewiduje się, że prace prowadzone w projekcie powinny wytłumaczyć, jak rodzaj prekursora tlenkowego wpływa na aktywność katalityczną, osobno w reakcji inicjacji i propagacji. Wyniki uzyskane w ramach tego projektu pozwolą również wyjaśnić wiele innych spornych kwestii i dostarczą unikalnej wiedzy na temat katalizatora Phillipsa i jego aktywności w reakcji polimeryzacji etylenu.

Generalnie, przewiduje się, że wyniki projektu wniosą duży wkład w rozwój katalizy heterogenicznej oraz katalizy obliczeniowej.